Ueber die

Bildung galvanischer Kupferplatten,

vorzüglich

zum Zweck der Galvanographie,

mittelst

des Trommel-Apparates.

Von

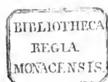
Franz von Kobell.

Aus den Abhandlungen der k. bayr. Akademie d. W. II. Cl. VI. Bd. II. Abth.

München 1851.

Verlag der k. Akademie,

in Commission bei G. Franz.



Ueber die

Bildung galvanischer Kupferplatten,

vorzüglich

zum Zweck der Galvanographie,

mittelst

des Trommel-Apparates.

Es sind nun elf Jahre, seit ich der kgl. Akademie die ersten Versuche der Galvanographie vorzulegen die Ehre hatte. Was jene Versuche versprochen haben, das hat die Zeit erfüllt; es ist diese Kunst in's praktische Leben übergegangen und wird gegenwärtig hier in München mit so bedeutendem Erfolge ausgeübt, dass zwei der grösseren Kupferdruckereien fast fortwährend mit galvanographischen Platten beschäftigt sind.

Die Künstler, welche die bedeutendsten Arbeiten geliefert haben, sind die Herrn Schöninger und Hanfstängl, und es gebührt vorzüglich dem Herrn Schöninger das Verdienst, die Anwendung der Roulette und die Kreidezeichnung für die Galvanographie eingeführt und ausgebildet zu haben.

Beide Künstler bedienen sich zur Anfertigung der Platten des Trommel-Apparates; zum Copiren wendet Herr Hanfstängl auch mit Vortheil den getrennten Apparat an, wobei, wie ich es in meiner Galvanographie beschrieben, die Zinkplatte der Trommel und

die darunter befindliche Kupferplatte durch Leitungsbleche (welche breiter als gewöhnlich genommen werden können) mit Kupferplatten verbunden sind, welche in einem getrennten Kasten in Kupfervitriol eingesenkt vertical oder horizontal einander auf etwa 2 Zoll Entfernung gegenüberstehen und wo dann diejenige Kupferplatte, welche mit der Kupferplatte des Trommelapparates verbunden ist, aufgelöst, die mit dem Zink verbundene aber mit Kupfer belegt wird.

Dabei wird in beiden Kasten der Kupfervitriol zersetzt und können also zwei Platten zu gleicher Zeit gebildet werden, doch geht es langsamer als bei Anwendung des nicht getrennten Trommelapparates. Es hat übrigens jener Apparat einige Vortheile und diese beruhen vorzüglich darin, dass zum Auflösen alte Kupferplatten gebraucht werden können, dass man die zu copirende Platte horizontal über die sich auflösende auf einen Rahmen, die Bildseite nach unten, legen und also vor niederfallender Unreinigkeit schützen kann, und dass man nur eine Trommel nöthig hat.

Welcher Art dieses Apparates man sich aber bedienen mag, so ist die Reglung des galvanischen Stromes eine wesentliche Bedingung, um cohaerente Kupferplatten von solcher Zähigkeit und Biegsamkeit zu erhalten, dass sie beim Abnehmen und bei den Manipulationen des Druckes nicht brechen und in der Masse so homogen sind, dass beim Aetzen, Graviren etc. keine Fehler sich zeigen.

Es kommen dabei folgende Punkte in Betracht:

1) Die Auflösung des Kupfervitriols als Fällungsflüssigkeit, die zweckdienlichen Beimischungen derselben, die Veränderungen, welche die Flüssigkeit während des Pro-

cesses erleidet und die Correctionen, welche mit einer bereits gebrauchten vorzunehmen sind.

2) Die Trommel (das Diaphragma) und die Erscheinungen beim Wechsel der Flüssigkeiten in und ausser derselben.

3) Die Erregungsflüssigkeit und ihre Veränderungen.

4) Das Zink und seine Veränderungen.

5) Die Verbindung der Platten, das Schliessen der Kette, Messen des galvanischen Stromes, die Einflüsse auf die Quantitäten des abgelagerten Kupfers durch Temperatur etc.

Ich habe, um ein möglichst vortheilhaftes praktisches Verfahren der Kupferbildung für die Galvanographie fest zu stellen, eine Reihe von Versuchen über die betreffenden Punkte unternommen, die ich im Folgenden mittheile. Ich füge einige Bemerkungen bei über die Versilberung, die Beseitigung der Luftblasen, das Anfertigen der Bilder und über eine neue Methode in Kupfer zu ätzen.

I.

Wird Kupfervitriol bei gewöhnlicher Temperatur in Brunnenwasser aufgelöst, so hat die Auflösung im Durchschnitt 21° — 22° Beaumé. Wenn man solche Auflösung im Sieden bereitet, so hat sie nach dem Erkalten 22 ½° B., man kann sie aber auf 24° bringen, wenn man die noch warme Auflösung mit Wasser bis 26° verdünnt und dann erkalten lässt.

Am zweckmässigsten geschieht die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur in der Art, dass man die Kupfervitriolkrystalle in lei-

nene Säcke bringt und diese in dem Wasser oder der zu sättigenden Flüssigkeit so aufhängt, dass die Säcke nur etwa eine Hand breit in die Oberfläche eintauchen.

Zu einer ersten Auflösung kann man auch Wärme anwenden, wenn aber ein gebrauchter Vitriol neuerdings zu sättigen ist, so ist es besser die Auflösung ohne Wärme in der angeführten Weise zu bewerkstelligen, weil abgesehen von dem Umstande, dass Kessel, Oefen etc. nöthig würden, die Concentration durch Verdampfen des Wassers und das damit verbundene Auskrystallisiren mancherlei Uebelstände mit sich bringt.

Wird solcher Kupfervitriol bei Anwendung des Trommel-Apparates als Fällungsflüssigkeit gebraucht, so erhält man nur Kupfer von mittlerer Qualität. Ich unterscheide nämlich dreierlei Qualitäten galvanisches Kupfer. Von der besten Qualität ist es, wenn ein Blech von Papierdicke (von 24 Stunden) sich vollkommen umbiegen, wieder auf- und nach der entgegengesetzten Seite umbiegen lässt, ohne zu brechen. Mittelgut ist das Kupfer, wenn sich ein solches Blech nach einer Seite vollkommen umbiegen lässt, beim Aufbiegen aber bricht. Spröde ist es, wenn es schon beim Umbiegen nach einer Seite bricht. Diese Verschiedenheiten beruhen übrigens nur in der Art der Aggregation der präcipitirten Kupfertheilchen oder Krystalle, denn die Analyse zeigt für geschmeidiges und sprödes Kupfer keine Differenz.

Man kann die Qualität des Kupfers bei übrigens geeignet gutem Apparate verbessern, wenn man die Vitriolauflösung mit andern Salzlösungen oder auch mit freier Schwefelsäure mischt. Ich habe früher vorzüglich Zusätze von Glaubersalzauflösung angewendet, ziehe aber gegenwärtig Zusatz von freier Schwefelsäure vor, denn

hiebei hat man den Vortheil, den Gehalt dieser Schwefelsäure in einem zu untersuchenden Vitriol jederzeit auf eine sehr einfache Weise und in wenigen Minuten zu bestimmen. Solches kann bei Zusatz des Glaubersalzes und anderer Salzlösungen in ähnlicher Art nicht geschehen.

Zu der von mir angewandten Methode dieser Bestimmung gebraucht man eine Auflösung von kohlensauerem Kali (sal tartari) in destillirtem Wasser und von solcher Verdünnung, dass sie nur 7° Beaumé zeigt. Man bereitet sich eine grössere Menge davon und bewahrt sie in einer verschliessbaren Flasche. Man hat ferner einige graduirte Gläser nothwendig, nämlich ein Cylinderglas ohngefähr $4\frac{1}{2}$ Zoll Höhe, welches in Cubikzolle, jeder Zoll in 10 Linien, eingetheilt ist. Zu solchen Gläsern sind die sogenannten Galactometer anwendbar. Ferner gebraucht man eine Messröhre, an einem Ende verschlossen und etwas über einen Cubikzoll fassend, welcher in 100 Theile getheilt ist. Die Grade sind hinlänglich gross, wenn die Röhre 5 Zoll lang und 8 Linien im Lichten weit ist. Zum Mischen bei der Operation dient ein Cylinderglas von 5 Zoll Höhe und 2 Zoll Durchmesser und ein ähnliches mit einem Ausgusschnabel versehenes von etwa 3 Zoll Höhe und $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser.

Durch Versuche habe ich ausgemittelt, dass nahezu 38 Strichtheile der Messröhre an sal tartari von 7° B. *einen* Strichtheil an concentrirter englischer Schwefelsäure neutralisiren. Die Versuche wurden so angestellt, dass eine kleine Menge Kupfervitriol mit der Kaliflüssigkeit *bis zur Trübung* neutralisirt wurde. Diese getrübte Lösung wurde dann mit einer in der Röhre gemessenen Menge concentrirter Schwefelsäure geklärt und mit einer ebenfalls gemessenen Kalilösung wieder zur Trübung neutralisirt. Ich wählte eine

schwache Auflösung des Kalisalzes, um Fehler, welche beim Messen leicht vorkommen, möglichst unschädlich zu machen.

Will man eine mit Schwefelsäure versetzte Kupfervitriollösung auf diesen Säuregehalt untersuchen, so misst man in dem graduirten Cylinderglas einen Cubikzoll ab und giesst dann die Flüssigkeit mit Nachspülen von etwas Wasser in das grössere Cylinderglas. Ferner misst man in der graduirten Röhre 90—100 Linien (die Zahl ist aufzuschreiben) von der Kaliflüssigkeit, giesst davon in das kleine Schnabelglas und aus diesem mittelst eines darangehaltenen Glasstabes allmählig in den Vitriol, den man nach einigem Zusatz jedesmal umschüttelt. So wie das Brausen schwächer wird und die Flüssigkeit einen Stich in's Grünliche annimmt, bringen gewöhnlich noch einige Tropfen der Kalilösung die Trübung hervor. Wenn diese eingetreten, giesst man die nicht verbrauchte Kalilösung in die Messröhre zurück und ersieht leicht die Menge des verbrauchten Antheils. Der Vergleichung wegen wird bei allen Proben auf dieselbe Weise verfahren, also immer *ein* Cub.-Zoll des Vitriols dazu verwendet. Ich nenne im Folgenden diese Probe die *Kaliprobe* und bezeichne relativ den Gehalt an freier Schwefelsäure durch Angabe der Anzahl Strichtheile, welche den Verbrauch der Kalilösung anzeigen, z. B. Vitriol von 58 Strichtheilen Kaliprobe, von 62 Strichthl. Kaliprobe etc.

Ich habe nun aus mehreren Vitriollösungen, die mit verschiedenen Quantitäten Schwefelsäure versetzt waren, galvanisches Kupfer gefällt.

Zunächst untersuchte ich die Vitriollösung, wie sie vom Herzog von Leuchtenberg bei seinen grossen galvanoplastischen Arbeiten in St. Petersburg gebraucht wird. Sie wird bereitet, indem man eine

Kupfervitriollösung mit Wasser bis 20° B. verdünnt und dann so viel concentrirte englische Schwefelsäure (welche 66° B. zeigt) zusetzt, bis das Areometer 22° angibt. Diese Flüssigkeit gibt ein vorzügliches Kupfer. Mit der Kaliprobe geprüft zeigt sie 108 Strichtheile. Ich erhielt aber bei einem merklich geringern Zusatz von Schwefelsäure eben so schönes Kupfer, und Proben, wo die Flüssigkeit 80, 70, 60, 56—50 Strichtheile zeigte, liessen in Beziehung auf die Qualität des Kupfers nichts zu wünschen übrig. Für den Beginn einer galvanischen Fällung wählte ich meistens einen Vitriol von ungefähr 68 Strichtheilen Kaliprobe. Einen solchen erhält man, wenn man auf 60 Cub.-Zoll einer gewöhnlichen Kupfervitriollösung von 21° B. *einen* Cub.-Zoll concentrirter englischer Schwefelsäure zusetzt. Ein Cub.-Zoll von diesem so angesäuerten Vitriol enthält 23 Gran Kupfer.

Bei der galvanischen Fällung gehen bei Anwendung des Trommelapparates folgende Veränderungen an der Fällungsflüssigkeit vor.

1) Wird der Kupfervitriol durch die galvanische Ausscheidung allmälig geschwächt.

2) Geht eine kleine Menge Kupfervitriol durch die Trommel und wird vom Zink zersetzt.

3) Geht auch eine kleine Menge der freien Schwefelsäure durch und löst Zink auf.

4) Mischt sich dem Kupfervitriol allmälig Zinkvitriol aus der Trommel bei.

Es ist klar, dass ein gebrauchter Kupfervitriol nur in so ferne

auf den Normalzustand zurückgeführt werden kann, als man ihn zur Fällung von gutem Kupfer corrigirt; der einmal beigemischte Zinkvitriol lässt sich aber nicht mehr entfernen. Es ist daher zu untersuchen, in wie weit ein Zinkgehalt für die Kupferbildung nachtheilig ist und wie die nöthigen Correctionen zu machen sind.

Was die Schwächung des Kupfervitriols durch die Kupferausfällung betrifft, so kann man die Flüssigkeit leicht gesättigt erhalten, indem man (während der Apparat im Gang ist) Säcke mit Kupfervitriolkrystallen darin aufhängt, am Rande oder an den Ecken des Kastens etc. Dieses geht jedoch nur bis der Zinkgehalt der Flüssigkeit ein gewisses Maass nicht überschritten hat, wovon unten die Rede sein wird.

Um den Nachtheilen zu begegnen, welche aus 2) entstehen können, wird erfordert, dass die Zinkplatten alle 24 Stunden gereinigt werden oder doch alle 2 Tage, weil sonst das auf das Zink gefällte Kupfer eine nachtheilige Schwächung des galvanischen Stromes hervorbringen kann.

Da nach 3) der Inhalt an freier Schwefelsäure im Kupfervitriol allmälig abnehmen muss, welches übrigens sehr langsam geschieht, und da die Beimengungen von Wasser und Zinkvitriol mancherlei Veränderungen der Masse und somit der Quantität der freien Schwefelsäure hervorbringen, so ist nothwendig, diesen Gehalt bestimmen und ergänzen zu können. Dazu dient die oben angeführte Kaliprobe und der Gebrauch nachstehender Tafel. Es entsprechen:

Strichtheile Kalilösung (sal tartari v. 7° B.)	Strichtheile concentr. engl. Schwefelsäure.
68	1,79
67	1,76

66	1,74
65	1,71
64	1,68
63	1,66
62	1,63
61	1,60
60	1,58
59	1,55
58	1,53
57	1,50
56	1,47
55	1,45
54	1,42
53	1,39
52	1,37
51	1,34
50	1,32
49	1,29
48	1,26
47	1,24
46	1,21
45	1,18
44	1,16
43	1,13
42	1,10
41	1,08
40	1,05
39	1.03

Man hat nun, um zu finden, wieviel Schwefelsäure auf 100 Cub.-Zoll Kupfervitriol zuzusetzen, zuerst die Kaliprobe mit 1 Cub.-

Zoll des Vitriols zu machen und dann die in der Tafel entsprechende Zahl der Schwefelsäure, als ganze Zahl genommen, von 179 abzuziehen, dann gibt die erste Ziffer, wenn der Rest 2 Ziffern hat, in Cub.-Linien an, wieviel concentrirte Schwefelsäure zuzusetzen, die zweite Ziffer gibt Zehntel Cub.-Linien an. Wenn der Rest nur eine Ziffer gibt, so sind damit immer nur Zehntel-Cub.-Linien angezeigt. Es gäbe z. B. die Kaliprobe 50 Strichtheile an verbrauchter Kalilösung, so zieht man die (für die Schwefelsäure) beistehende Zahl 132 von 179 ab und erhält so 47, d. i. $4\frac{7}{10}$ Cub.-Linien concentrirter Schwefelsäure sind auf je 100 Cub.-Zoll des zu corrigirenden Vitriols zuzusetzen.

Gibt die Kaliprobe 39 Strichtheile, so ist 103 von 179 abzuziehen. Vom Rest 76 gibt die erste Ziffer (7) die Cub.-Linien an, die zweite (6) die Zehntel, es sind also $7\frac{6}{10}$ CL. oder etwas über $7\frac{1}{2}$ CL. concentrirter Schwefelsäure auf je 100 Cub.-Zoll Vitriol zuzusetzen.

Dass durch solchen Zusatz das Gesammtvolum der Flüssigkeit vermehrt wird, kann bei der Berechnung ohne Nachtheil vernachlässigt werden.

Will man einen Vitriol nicht bis zur normalen Säuerung bringen, sondern z. B. nur bis zu 58 Strichtheile Kaliprobe, so ist für die gemachte Kaliprobe die bestehende Zahl der Schwefelsäure von 153 abzuziehen. Der Vitriol gebe z. B. 44 Strichtheile Kaliprobe, so ist 116 von 153 abzuziehen. Der Rest 37 zeigt, dass $3\frac{7}{10}$ CL. Schwefelsäure auf 100 CZ. Vitriol zugesetzt werden müssen. Zum Abmessen dient das oben beschriebene graduirte Cylinderglas, an welchem der Cub.-Zoll in 10 Linien getheilt ist. Die Zehntel kann

man an der Messröhre messen oder annähernd schätzen, da hiebei kleine Differenzen ohne Einfluss sind.

Die Tabelle geht nur bis 39 Strichtheile Kaliprobe, weil ein Vitriol meistens corrigirt werden muss, ehe er auf diesen geringen Gehalt an Schwefelsäure kommt; es ist aber leicht auf einen geringeren Gehalt durch Proportion zu berechnen.

Zur Bestimmung der Quantität der Fällungsflüssigkeit bedient man sich grösserer Messgläser von 50 CZ. oder dergl. Es ist übrigens zweckmässig, wenn man die Gefässe oder Holzkasten, worin die Fällung vorgenommen wird, ein für allemal aicht, indem man gemessenes Wasser oder Vitriol bis zu der Höhe, wie die Trommel gewöhnlich gestellt wird, einfüllt. Um Niveau-Veränderungen zu beobachten, kann man sich eines Niveau-Messers bedienen, eines in Zoll und Linien getheilten, auf einem Stativ von Glas befestigten Glasstabes von ungefähr 4 Zoll Höhe. Man stellt diesen Messer in das gefüllte Gefäss und bemerkt das Niveau, dann nimmt man mit einem Heber die Flüssigkeit ab, bis sie eine oder zwei Linien tiefer steht, und misst die abgezogene Flüssigkeit, wodurch die Quantitäten leicht zu erfahren sind, welche das Niveau verändern.

Man hat es gewöhnlich nur mit einigen Linien von der Oberfläche abwärts zu thun, die man, ohngeachtet die Wände des Kastens durch den Pech- und Firnissüberzug nicht eben sind, als gleichen Mengen entsprechend ansehen kann.

Zur Beurtheilung verschiedener Beimischungen von Zinkvitriol habe ich mehrere Versuche angestellt und in Zinkvitriollösungen von verschiedenem Gehalte Kupfervitriolkrystalle bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst und den Stand des Areometers beobachtet.

Zinkvitriol von 14° B. hatte nach dem Sättigen, ohne Zusatz freier Schwefelsäure 28½°, Zinkvitriol von 15° und 16° hatten 31° und etwas darüber, Zinkvitriol von 20° und 21° hatten 32½°, Zinkvitriol von 22° war auf 33° gekommen und Zinkvitriol von 24°, 25°, 26° stiegen bis 34¼°, 35°, 35¾°.

Der Kupfergehalt dieser Mischungen differirte nicht so stark, als ich erwartet hatte, und betrug bei der Auflösung in Zinkvitriol von 26° noch 22 Gran im Cubikzoll. Erst bei einer starken Concentration des Zinkvitriols nimmt er merklich weniger Kupfervitriol auf und ein gesättigter Zinkvitriol von 44° gab im Cub.-Zoll nur noch 6,1 Gran Kupfer. Dabei war die Flüssigkeit auf 43° gekommen, es scheint also eine Ausscheidung von Zinkvitriol oder eines auskrystallisirenden Doppelsalzes stattgefunden zu haben.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurde die Fuchs'sche Probe in der Art angewendet, dass der Vitriol in einem Kolben zuerst mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, dann mit concentrirter Salzsäure übersättigt und im Sandbade zum Kochen erhitzt wurde. Dann wurde eine gewogene Menge von Kupferstreifen, die aus einem galvanisch gefällten Bleche geschnitten waren, eingetragen und das Kochen fortgesetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war, dann der Kolben mit Wasser gefüllt, geleert und das Kupfer zwischen Fliesspapier getrocknet, erwärmt und gewogen. Bekanntlich gibt der Gewichtsverlust, den das zugesetzte Kupfer erleidet, die Menge des Kupfers an, welche vor der Operation in der Flüssigkeit enthalten war.

Für die Versuche, wobei das Kupfer galvanisch gefällt wurde, brachte ich theils Mischungen von concentrirtem Zinkvitriol und Kupfervitriol in Anwendung, theils löste ich in Zinkvitriol von ver-

schiedener Verdünnung Kupfervitriolkrystalle (bei gewöhnlicher Temperatur) auf und gebrauchte diese Auflösung.

1) Es wurden 5 Vol.-Theile Kupfervitriol von 20° B. ohne Zusatz von freier Schwefelsäure mit 1 Vol. Zinkvitriol von 43° gemischt. Das Gemisch zeigte 24° B. Das galvanisch gefällte Kupfer war spröde und brüchig.

2) Es wurden auf 55 Vol.-Theile der vorigen Flüssigkeit 1 Vol.-Thl. concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Die Kaliprobe der Mischung gab 69 Strichtheile. Das Areometer zeigte 27°.

Das erhaltene Kupferblech zeigte sich vollkommen geschmeidig, die vorige Mischung war also durch den Zusatz der Schwefelsäure ganz entsprechend verbessert worden.

3) Es wurden 3 Vol.-Thl. Kupfervitriol von 20° mit 1 Vol.-Thl. Zinkvitriol von 40° gemischt. Das Gemisch zeigte $26\frac{1}{2}$° und wurde mit Schwefelsäure bis $27\frac{1}{2}$° erhöht. Kaliprobe 64 Strichtheile.

Das Probeblech war mittelgut.

4) Es wurden 5 Vol.-Thl. Kupfervitriol mit 3 Vol.-Thl. Zinkvitriol von 40° und freier Schwefelsäure versetzt, so dass die Kaliprobe 68 gab. Das Gemisch zeigte 31°. Das Kupfer war spröde.

Die Copie einer polirten Platte war bei einem Versuche mit diesem Vitriol nach 18 Stunden übersäet mit kleinen Löchern, die beim Durchsuchen bemerkbar waren. Dessenungeachtet zeigte das Blech den vollen Glanz der Originalplatte. Solche Löcher verwachsen übrigens beim Dickerwerden der Platte.

5) Eine Auflösung von Zinkvitriol von 12° wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupfervitriol (durch Einhängen von Krystallen) gesättigt. Es wurde Schwefelsäure zugesetzt, so dass die Kaliprobe 69 zeigte. Die Flüssigkeit hatte $27\frac{1}{2}$ B.

Das Probeblech war stark und normal geschmeidig.

6) Eine Auflösung von Zinkvitriol, mit Kupfervitriol gesättigt und nach Correction der Schwefelsäure das Gemisch von $28\frac{1}{4}$° B. gab ein ganz fehlerfreies Kupfer. Weniger gut war die Qualität des Kupfers, aber noch ganz brauchbar, wenn derselbe Vitriol mit Wasser bis 24° verdünnt worden war.

7) Eine Auflösung von Zinkvitriol von 14° wurde mit Kupfervitriol gesättigt und noch etwas stärkerer Zinkvitriol, der auch mit Kupfervitriol gesättigt war, zugesetzt, bis die Mischung $29\frac{1}{4}$° zeigte. Dann wurde die Schwefelsäure auf 70 Kaliprobe corrigirt, wodurch der Vitriol auf 30° B. gebracht wurde.

Es wurde mit der unverdünnten Flüssigkeit ein Kupferblech gefällt und zeigte sich mittelgut. Von derselben Qualität war das Kupfer, nachdem die Flüssigkeit mit Zusatz von $\frac{1}{5}$ Vol. Wasser auf 26° gebracht worden war, wobei die Kaliprobe nur 55 Strichtheile zeigte.

8) Ein verdünnter zinkhaltiger Kupfervitriol von 20°, welcher 37 Kaliprobe zeigte, gab ein sehr sprödes Kupfer mit eigenthümlicher blumiger Zeichnung. Durch die Correction der Schwefelsäure wurde das Kupfer nicht verändert, wohl aber durch Sättigung mit Kupfervitriolkrystallen bis zu 25°,

wobei ein ausgezeichnetes Kupfer erhalten wurde. Kaliprobe 52.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass eine Fällungsflüssigkeit ziemlich viel Zinkvitriol enthalten kann, ohne dass es für die Qualität des Kupfers nachtheilig ist, wenn die gehörige Menge freier Schwefelsäure vorhanden, dass dieses übrigens seine Gränze hat, und dass das spec. Gewicht oder der Areometerstand darüber Aufschluss gibt, vorausgesetzt, die zu prüfende Flüssigkeit sei mit Kupfervitriol (bei gewöhnlicher Temperatur) gesättigt. Man kann als Gränze zur Erzeugung von hinlänglich geschmeidigem Kupfer für einen solchen Vitriol 29° B. annehmen. Um Platten, deren erste Lage in der Dicke eines starken Kartenblattes aus gutem Kupfer besteht, zu verstärken und dicker zu machen, kann auch ein Vitriol von 30 und mehr Graden gebraucht werden.

Will man nun einen gebrauchten Kupfervitriol von irgend einem Gehalt an Zinkvitriol und Wasser untersuchen und corrigiren, so nimmt man davon eine Menge von etwa 25 Cub.-Zoll und sättigt die Flüssigkeit durch Einhängen eines Sackes mit Kupfervitriol-Krystallen, den man, manchmal umschüttelnd, etwa 24 Stunden damit in Berührung lassen kann.

Kommt der Vitriol dadurch nicht über 28°—28½° und mit der Correction der Schwefelsäure nicht über ungefähr 29°, so corrigirt man durch Sättigen und Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure nach der in I. gegebenen Anleitung die ganze verwendbare Menge. Wenn aber auf diese Weise ein Vitriol über 29° oder 30° kommt, dann kann er für ganz gutes Kupfer nur dadurch corrigirt werden, dass man ihn mit gewöhnlicher reiner Kupfervitriol-Auflösung bis zu etwa 25° oder 26° mischt und dann die Schwefelsäure corrigirt.

Blos zur Massenvermehrung kann man das Kupfer irgend eines Vitriols ausfällen, bis er ganz leicht in der Farbe wird. Dann fällt man die letzten Antheile Kupfer durch hineingeworfene Zinkstücke, wäscht diese nach der Fällung ab, löst mit etwas Schwefelsäure das noch dabei befindliche Zink auf und bringt den Kupferschlamm auf ein Filtrum. Nach dem Trocknen besteht er meistens aus einem Gemenge von metallischem Kupfer und Kupferoxydul. Man kann dann eine grössere Menge in einem Kohlentiegel mit Zusatz von etwas schwarzem Fluss etc. umschmelzen.

II.

Die Trommel (das Diaphragma) besteht für grössere Platten in einem rectangulären Gestell oder Rahmen, welcher mit einem roh gegerbten Kalbsfell (die Haarseite nach aussen) überspannt ist. Meine grösseren Trommeln haben gegen 2 Fuss Länge und 1½ Fuss Breite, auch noch mehr. Die Fassung hat innen bis zum Fell gegen 2—2½ Zoll Höhe. An den vier Ecken sind Halter des Gestells angebracht, welche durchbohrt und mit hölzernen Schrauben von 7½ Zoll Länge versehen sind, die den Rahmen tragen und mittelst welcher er höher oder niederer gestellt werden kann. Der Rahmen ist inwendig nahe am Fell eingefalzt, um einige Holzstäbe aufzunehmen, auf welche die Zinkplatte zu liegen kommt; ober dem Zink kann er angebohrt und mit einem Abzugrohr, welches auch durch den Kasten des Kupfervitriols geht, versehen sein. S. III. Der Rahmen wird vor dem Aufspannen des Fells mit Firniss überzogen, wozu der Offenbacher Asphaltfirniss *) vorzüglich brauchbar ist, welcher sehr schnell trocknet. Ueber die Aussenseite des Fells

---

*) Aus der chemischen Fabrik von Karl Oehler in Offenbach a. M.

werden gespaltene Stäbe von spanischem Rohr netzförmig gekreuzt und am obern Theil des Rahmens festgenagelt. Dieses ist nothwendig, damit sich das Fell, wenn es nass wird, nicht einsenkt. Die freien Stellen zwischen den Stäben sind einige Quadratzoll gross.

Eine gute Trommel lässt kein Wasser durchfliessen, wenn solches hineingegossen wird und sie nicht in einer Flüssigkeit steht. Auch nach mehreren Tagen fühlt sich die untere Seite nur feucht an, ohne Tropfen zu bilden. Bemerkt man solche Tropfen, so sind gewöhnlich kleine Löcher in der Membrane, die man mit Firniss decken kann, oder sie ist zu dünn und dann schon aus dem Grunde nicht zu brauchen, weil zu viel Zinkvitriol durchgeht und dem Kupfervitriol beigemengt wird. Wenn aber die Trommeln längere Zeit gebraucht werden, lassen sie Flüssigkeiten leichter durch. Man kann sie dann mit Klauenfett einreiben und es ist dieses von Zeit zu Zeit zur Erhaltung des Fells zu thun.

Wenn eine Trommel, die für sich keine Flüssigkeit durchlässt, in ein Gefäss gestellt wird, welches eine andere Flüssigkeit enthält, welche die Trommel berührt, so findet gleichwohl immer ein Austausch der Flüssigkeiten statt. Es sind dieses die unter dem Namen Endosmose bekannten eigenthümlichen Erscheinungen. Um ihren Einfluss für den gegenwärtigen galvanischen Prozess kennen zu lernen, stellte ich einige Versuche an.

1) In eine Kupfervitriolauflösung von $20\frac{1}{2}$° Reaumé wurde eine Trommel gestellt und diese mit 20 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 26° gefüllt. In 17 Stunden hatte sich der Inhalt der Trommel um 1 Cub.-Zoll vermindert und der Zinkvitriol war auf 27° Reaumé gekommen.

2) In eine Kupfervitriolauflösung von 21° wurde eine Trommel gestellt, welche mit 24 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 9° gefüllt war. Die Membrane berührte bei dem Versuche nur das Niveau der äussern Flüssigkeit. Nach 18 Stunden waren 3½ Cub.-Zoll Flüssigkeit weniger in der Trommel und der Zinkvitriol war auf 10° gekommen.

Der Zinkvitriol hatte eine schwache Spur in's Grünliche angenommen und es war offenbar Kupfervitriol eingedrungen. Um dessen Menge ohngefähr zu erfahren, wurden 24 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 9° mit Kupfervitriol von 21° auf 10° gebracht und die erforderliche Menge des letztern gemessen. Es waren dazu 2,2 Cub.-Zoll nothwendig und die Flüssigkeiten beider Versuche waren von gleicher Farbe. Es waren also beim ersten Versuche in den nach 18 Stunden in der Trommel noch befindlichen 20½ Cub.-Zoll Zinkvitriol nahezu 1,72 Kupfervitriol enthalten oder die Hälfte des durchgegangenen leichtern Zinkvitriols war durch den schwereren Kupfervitriol ersetzt worden.

3) Es wurde eine Trommel mit 60 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 6° in Kupfervitriol von 21° gestellt. Nach 18 Stunden befanden sich nur 48 Cub.-Zoll in der Trommel und der Zinkvitriol war auf 9½ gekommen.

4) Es wurde eine Trommel mit 24 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 18° in Wasser gestellt. Nach 18 Stunden befanden sich 26 Cub.-Zoll Flüssigkeit, also um 2 mehr, in der Trommel und der Zinkvitriol war auf 16° gekommen.

Es war also Wasser in die Trommel gestiegen, aber gleichzeitig war auch Zinkvitriol in das Wasser übergegangen, denn dieses reagirte darauf und um 24 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 18°

auf 16° zu bringen bedarf man 4,1 Cub.-Zoll Wasser. Darnach zeigt die Rechnung, dass die oben in der Trommel gemessenen 26 Cub.-Zoll Zinkvitriol aus 22,2 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 18° und 3,8 Cub.-Zoll Wasser bestehend angesehen werden können, denn 22,2 Vol.-Zinkvitriol von 18° erfordern 3,8 Vol.-Wasser um auf 16° gebracht zu werden, dass also 1,8 Cub.-Zoll Zinkvitriol von 18° durch die Trommel gegangen und durch 3,8 Cub.-Zoll Wasser oder etwas mehr als das doppelte ersetzt worden.

5) Es wurden 30 Cub.-Zoll Wasser in die Trommel gemessen und diese in Kupfervitriol gestellt. Nach 18 Stunden fanden sich 28½ Cub.-Zoll Flüssigkeit in der Trommel. Das Areometer stand auf 1½° und das Wasser reagirte auf Kupfervitriol.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass ein gegenseitiges Mischen der Flüssigkeiten in und ausser der Trommel in kleinen Mengen stattfindet und natürlich wird der eindringende Kupfervitriol, wenn eine Zinkplatte in der Trommel befindlich ist, vom Zink zersetzt und dieses auch von der mit eindringenden freien Schwefelsäure aufgelöst. Zum Zweck der Plattenbildung geht daraus hervor, dass die Reinigung der Zinkplatten wenigstens alle zwei Tage geschehen soll, weil sonst das Belegen derselben mit einer Kupferschichte nachtheilig auf den galvanischen Strom einwirken kann.

III.

Als Erregungsflüssigkeit, welche in die Trommel einige Linien hoch über die Zinkplatte gegossen wird, habe ich in der letzteren Zeit nur gewöhnliches Brunnenwasser genommen und bemerkt, dass namentlich das Ablösen und die Trennung der Platten dabei vor-

zuglich gut von statten geht. Eine etwas grössere oder geringere Menge von Wasser ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Kupferbildung. Ich erhielt bei einem Versuche mit 32 Cub.-Zoll Wasser unter gleichen Umständen dieselbe Menge Kupfer wie bei einem andern von 44 Cub.-Zoll Wasser.

Die Bildung von einer grösseren oder kleineren Menge des Zinkvitriols in einer bestimmten Zeit hängt von dem Gange der galvanischen Präcipitation ab, und wenn sonst die Verhältnisse dieselben sind, kann man aus der Stärke des (z. B. in 24 Stunden) gebildeten Zinkvitriols auf die stattgefundene galvanische Thätigkeit und Kupferausscheidung schliessen. Ich habe auch versucht aus der Stärke des gebildeten Zinkvitriols die Menge des gefällten Kupfers zu bestimmen und habe dafür eine Tabelle entworfen, obwohl vorauszusehen war, dass damit nur annähernde Resultate gewonnen werden können, sie waren aber doch zu wenig genügend, theils wegen des Austausches der Flüssigkeiten, theils wegen der Differenzen, die sich beim Messen mit dem Areometer bei verschiedenen Temperaturen ergeben.

Unter einer Temperatur von 6—8 R. sollen die Fällungen nicht gemacht werden. Ich benützte während des Winters für grosse Platten einen Keller, dessen Temperatur ohngefähr 6° R. war. Dabei kam der Zinkvitriol in 24 Stunden nicht über 8° R. und wurde vortreffliches Kupfer erhalten, doch ging die Bildung langsam. In kleinen Apparaten kam der Zinkvitriol bei einer Temperatur von 15° in 24 Stunden zuweilen bis 22° und 24° R. Man kann den Zinkvitriol in Bottichen sammeln, und allmählig verdunsten und krystallisiren lassen und verkaufen.

Da der Kupfervitriol ohne weitere Correction um so länger

brauchbar erhalten werden kann, als sich weniger Zinkvitriol demselben durch die Trommel beimischt, so kann man dafür durch Anwendung guter Trommeln und tägliches Wechseln des gebildeten Zinkvitriols mit Wasser einigermassen sorgen; weit vortheilhafter aber ist es, ein beständiges gleichförmiges Zu- und Abfliessen des Wassers in die Trommel einzuleiten. Wo man fliessendes Wasser anwenden kann, da lässt man es durch eine geeignete Röhre in die Trommel einströmen und bringt etwas über der Zinkplatte ein Abzugsrohr an. Hat man kein fliessendes Wasser, so stellt man den Wechsel durch Anwendung eines oder zweier Heber her. Diese können von Blei oder Glas sein mit engen Ausflussröhren, und an dem Theile, wo das Wasser in die Röhre strömt, glockenförmig erweitert und mit feinem Flor überspannt, dass keine Unreinigkeiten in die Röhre dringen und sie verstopfen kann. An der Trommel wird ein Abzugsrohr angebracht, auch wenn man einen Heber zum Wegnehmen gebraucht, weil der zuführende Heber eher mehr als weniger Wasser zuführen soll, als der abziehende aufnimmt, da sonst das Zink trocken gelegt würde, zugleich aber gesorgt werden muss, dass die Trommel nicht überfliesst.

Bei Anwendung dieses Wechsels der Trommelflüssigkeit kann ein Kupfervitriol sehr lange ohne alle weitere Correction gebraucht werden, als dass man den zersetzten Kupfervitriol durch eingehängte Krystalle fortwährend ergänzt und zuweilen den Gehalt der freien Schwefelsäure prüft und regelt. Ich habe dabei vortreffliches Kupfer erhalten.

IV.

Für die Zinkplatten habe ich ohne wesentlichen Unterschied gegossenes und gewalztes Zink angewendet. Diese Platten sollen

nicht zu dünn seyn und eine Dicke von etwa 2 Linien haben. Sie werden in der Trommel entweder auf kupferne Hacken, die am Trommelgestell angebracht sind, gelegt oder auf Holzstäbe, wie bei II. gesagt worden. Bei den grössern Apparaten ist die Zinkplatte von dem Felle gegen ½ Zoll entfernt.

Nach 24 Stunden findet man die untere Seite des Zinks mit einem schwärzlichen Schlamm bedeckt, welcher auch oft auf die Trommel fällt und dann Veranlassung werden kann, dass sich unten an dieser kleine Kupferwärzchen ansetzen, welche Löcher im Felle hervorbringen. Es ist daher sehr zu empfehlen, die Zinkplatte in ein grobes Leinentuch einzuschlagen, die obere Seite für den Leiter natürlich ausgenommen. Ich habe den schwarzen Schlamm untersucht, nachdem er mit Wasser gut ausgewaschen war und das Waschwasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte. Beim Auflösen in Salpetersäure bleibt schwefelsaures Bleioxyd zurück und die Auflösung zeigt einen kleinen Gehalt an Kupferoxyd und Spuren von Eisenoxyd. Das Blei, dessen Menge im Zink übrigens gering ist, nimmt daher auch Antheil an dem galvanischen Processe.

Die Zinkplatten werden alle 24 Stunden oder je nach Umständen auch nach zwei Tagen durch Abbürsten gereinigt und die für den Leiter bestimmten Stellen mit einer Feile oder mit Bimsstein rein gerieben.

V.

Die Platte, welche copirt werden soll, wird, wie ich dieses in meiner Galvanographie beschrieben habe, auf ein wohl gereinigtes Kupferblech, welches um einige Zoll ringsum grösser ist, gelegt. Die Ränder dieser Unterlage sind mit Wachs zu decken,

die Rückseite der zu copirenden Platte muss, wo sie auf der Unterlage aufliegt, blank gefeilt seyn. An dem Unterlagbleche sind ein oder zwei entgegengesetzte oder auch vier Leitungsstreifen angebracht, am besten bei einem grössern solchen Bleche mit der Scheere ausgeschnitten, welches besser ist als das Anlöthen. Diese Streifen haben eine Länge von 6—8 Zoll, sind gegen 2 Zoll breit und von der Dicke eines gewöhnlichen Bleches. Sie werden vertical aufgebogen. Um die Verbindung mit der Zinkplatte herzustellen, gebrauche ich Bleistreifen von ähnlicher Breite und Dicke, welche über die ganze Zinkfläche hingehen und darauf durch Beschwerstücke von Glas, Porcellan, etc. niedergedrückt werden. Das Blei soll nicht angelaufen und unrein seyn, sondern metallisch glänzend und homogen. Die Enden und die aufliegenden Theile sind beim jedesmaligen Reinigen blank zu putzen. Die Verbindung der Kupfer- und Bleistreifen geschieht durch eine Klammerschraube.

Will man sich vom Gange des Processes und der Stärke des Stromes überzeugen, so kann man ein Galvanometer anwenden. Ein hiezu ausreichendes besteht in einem spitzen Stahlstift von ein Zoll Länge, welcher durch einen Holzstreifen von ohngefähr 6 Zoll Länge und 1 Zoll Breite gesteckt wird; an diesen Stift wird ein durchbohrtes Kupferblech von 2 Zoll Länge, 2—3 Linien Breite und $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{3}$ Linien Dicke angesteckt und gegen das Holz niedergeschoben und zu diesem rechtwinklich gedreht. Ueber dieses Kupferblech, welches am Stifte fest anschliesst und dessen Enden auf der untern Seite blank und eben gefeilt seyn müssen, kann man ein in Grade getheiltes kreisförmiges Kartenblatt stecken, um daran die Grösse der Abweichung der Magnetnadel zu messen. Der Stift durchbohrt also das Brettchen, das kleine Kupferblech und die graduirte Scheibe. Beim Versuche wird eine empfindliche Magnetnadel auf die Spitze des Stiftes gesetzt und das kleine Kupferblech mit

dem einen Ende auf den Kupferstreifen des Unterlagbleches des Apparates, mit dem andern auf das Ende des Bleistreifens, der von Zink kommt, aufgelegt. Zu diesem Zweck werden beide Streifen mit den Enden geeignet horizontal gebogen und die Klammerschraube abgenommen, so dass die Verbindung nun durch das Kupferblech des Galvanometers geschieht. Der Holzstreifen dient, um das Galvanometer mit den Händen halten und wenn die Nadel ruhig steht, dasselbe langsam auf die Verbindungsstreifen niederlassen zu können.

Die Abweichung erfolgt in dem Augenblicke der Berührung der Metalle und hat man zuerst den Stand der Nadel beobachtet, so wird die Grösse der Abweichung und damit die Stärke des Stromes an dem Kreisbogen gemessen. Ich habe nicht für nothwendig befunden, dass dem Apparate ein solches Galvanometer constant eingeschaltet werde.

Da Kupfer ein weit besserer Leiter ist als Blei, so habe ich auch statt der bleiernen Verbindungsstreifen kupferne angewendet; sie haben aber das Unbequeme, dass sie nicht so leicht zu biegen und zu handhaben sind wie jene und legen sich nicht so eben auf die Zinkfläche. Auf die Fällung hat es keinen beachtenswerthen Einfluss, ebenso findet keine merkliche Differenz statt, ob die Verbindungsstreifen bei gleicher Breite $\frac{1}{3}$ Linie oder 1 Linie dick sind.

Von wesentlichem Einflusse ist aber auf die Menge des gefällten Kupfers unter übrigens gleichen Umständen die Temperatur. Ich erhielt bei einer Temperatur von 14°—15° R. in derselben Zeit um $\frac{1}{3}$ mehr Kupfer als bei einer Temperatur von 5° R.

Ebenfalls von Einfluss, der hier in Betracht kommen kann, ist

die Entfernung der Zinkplatte von der Kupferplatte. Bei meinen Versuchen war die Trommel in der Regel 2 Zoll von der Unterlage entfernt. Weniger soll sie nicht betragen. Die Trommel berührt nur die Oberfläche des Kupfervitriols oder taucht nur wenig in diesen ein.

Es ist zur Erzeugung von gutem Kupfer von wesentlichem Vortheil, *grosse* Quantitäten von Kupfervitriol, also grosse Gefässe für die Fällungsflüssigkeit anzuwenden. Das Gefäss soll rings um die Trommel noch einen Raum von 8—10 Zoll haben. Meine grössern Gefässe bestehen aus vierseitigen Holzkasten, welche innen wohl getheert und gefirnisst sind. Sie sind von rectangulärer Form und parallel den längern Seiten sind rinnenförmige Leinwandstreifen an die Wände genagelt, welche zur Aufnahme der Kupfervitriolkrystalle dienen, um die erschöpfte Flüssigkeit zu sättigen. Mit den Krystallen gefüllt tauchen sie in den obern Theil der Flüssigkeit ein. Bei einem sonst guten Vitriol habe ich dergleichen Krystalle alle zwei Tage eingelegt, so dass er zwischen 22° und 24° B. erhalten wurde.

VI.

Die Kupferplatte, welche copirt werden soll, versilbere ich zuvor, und dieses geschieht höchst einfach und mit geringen Kosten dadurch, dass man solche Platten in eine Auflösung von Chlorsilber in Kochsalzauflösung einlegt. Dazu bereitet man eine concentrirte Auflösung von Kochsalz und tropft in diese salpetersaures Silberoxyd unter Umrühren so lange ein, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr verschwindet, dann lässt man diesen Niederschlag sich absetzen und gebraucht die klare Flüssigkeit. Diese kann immer

wieder benützt werden und ist nur von Zeit zu Zeit etwas Silberauflösung zuzusetzen. Hat man glatte Platten zu versilbern, so lässt man sie etwa 20—25 Minuten in der Versilberungsflüssigkeit liegen, nimmt sie dann heraus, wäscht sie mit Wasser ab und trocknet sie schnell zwischen Fliesspapier unter Abwischen mit einem feinen leinen Tuche. Man kann sie dann noch mit weichem Leder reiben. Hat man aber eine geätzte oder roulletirte Platte oder ein Relief davon zu versilbern, so ist es besser das Versilbern 1 bis 2 Stunden fortwähren zu lassen (bei gewöhnlicher Temperatur). Die Platten bekommen dann einen matten weisslichen Ueberzug, werden abgewaschen und durch aufgelegtes Fliesspapier und Andrücken desselben getrocknet ohne nachträglich gerieben zu werden. Die Kupferplatten müssen vorher durch reines Terpentinöl, nöthigenfalls durch Salzsäure und Wasser wohl gereinigt werden.

Der Grund warum roulettirte oder tief geätzte Platten stärker zu versilbern sind, ist der, dass sich eine galvanisch gebildete Platte von solchen begreiflicherweise viel schwerer trennt als von glatten. Eine stärkere Versilberung erleichtert diese Trennung, indem dann das Silber zum Theil sich loslöst und auf die Copie übergeht. Indessen ist es nicht rathsam die Versilberung über 3 Stunden dauern zu lassen, weil sich sonst das Silber schon beim Abtrocknen ablösen kann und auch die Kupferfläche unnöthig angegriffen wird.

Wenn auf eine versilberte Platte gemalt oder gezeichnet werden soll, so ist diese vorher noch 6 bis 8 Stunden in schwach sauern Kupfervitriol oder in Wasser mit wenig Schwefelsäure zu legen, abzutrocknen und zu gebrauchen. Wenn man dieses unterlässt, so zeigen sich meistens nach einigen Tagen gelbliche oder grünliche

Flecken auf dem Silber, welche beim Zeichnen stören können, übrigens ohne Nachtheil sind.

Bei einer gehörig vorbereiteten Platte, mit oder ohne Zeichnung ist vor dem Einlegen die in den Vertiefungen adhärirende Luft zu entfernen. Legt man ein roulettirtes Relief oder ein mit Graphit eingestaubtes Bild unmittelbar in den Vitriol, so bemerkt man eine Menge adhärirender Luftblasen, die zuweilen als eine fast silberglänzende Schichte ganze Stellen der Platte zu überziehen scheinen. Entfernt man sie nicht, so wächst das galvanische Kupfer über diese Blasen und Schichten und man erhält sehr oft eine glatte Stelle an der Kopie statt einer rauhen etc. Ich habe, um solche Luftblasen zu entfernen, ein Andampfen mit kochendem Wasser empfohlen und dieses Mittel bewährt sich auch sehr gut. Ich erwähne aber hier noch eines andern, welches der französische Galvanoplastiker Demirmont bekannt gemacht hat und welches fast in allen Fällen gute Dienste leistet. Man bereitet sich nämlich ein Gemisch von gleichen Maasstheilen Weingeist und Wasser und übergiesst die zu copirende Platte vor dem Einlegen mit dieser Flüssigkeit, wobei die Luftblasen fast ganz entfernt werden. Es ist auch zweckmässig die Platte anfangs nur in eine dünne Schichte von Kupfervitriol zu legen, die sie gerade überdeckt, denn einmal werden dadurch die Luftblasen deutlicher sichtbar und dann sind sie mit einem feinen Pinsel leichter zu entfernen oder steigen auch bei längerem Liegen von selbst in die Höhe; bei einer höheren Lage der Flüssigkeit ist dieses natürlich weniger der Fall. Sind die Luftblasen entfernt, dann füllt man den übrigen Vitriol ein etc.

Da sich roulettirte oder geätzte Platten aus begreiflichen Gründen schwerer trennen als glatte oder getuschte, so wird beim Abfeilen die Trennungslinie am Rande nicht immer gleich sichtbar und man hat sie zuweilen an den Ecken durch leichtes Einschlagen

eines Meissels zu suchen. Es ist daher zweckmässig, solchen Platten einen ebenen Rand von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll zu geben, was ohnehin gewöhnlich geschieht. Nach dem Abfeilen des Randes überzeugt man sich durch Einschieben einer beinernen Spatel, welche um die ganze Platte geführt wird, ob das Abfeilen überall vollkommen geschehen sei und fängt dann bei den Ecken die Trennung vorsichtig und allmälig an. Hat die Platte eine hinreichende Dicke, so ist die Qualität des Kupfers weniger wesentlich, dünne Platten aber müssen von gutem zähem Kupfer gebildet werden, um nicht ein Abbrechen derselben befürchten zu müssen.

Wenn ein dünnes Reliefblech copirt wird, so geschieht es zuweilen, besonders bei roulettirten Platten, dass nach einigen Tagen durch den Niederschlag eine Spannung an dem Bleche entsteht und dass es nicht mehr eben auf der Unterlage liegt, sondern concav gegen die Trommel gebogen. Dadurch kommen die Ränder näher an die Trommel und es häuft sich dann darauf das Kupfer in Wulsten an. Wenn man ein solches Gebogensein bemerkt, so nimmt man die Platte heraus und biegt sie ohne Nachtheil durch einen gehörigen Druck mit der flachen Hand auf einem Tische wieder eben.

Es ist immer räthlich, eine werthvolle Platte erst in den Apparat zu legen, nachdem man sich von einem guten Gange desselben überzeugt und ein Probeblech von 12 bis 24 Stunden genommen hat.

Um die Quantität des gefällten Kupfers, also die Dicke der Platte zu beurtheilen, kann man ein versilbertes Kupferblech von etwa 2 Quadratzoll Grösse auf die zuerst gedeckten Stellen legen und damit den Platz täglich wechseln. Bei kleinen Platten nimmt

man nach 8 Tagen, bei grossen nach 14 oder 18 Tagen dieses Blech heraus und feilt die Kupferplatte ab, man ersieht daraus die Dicke der grossen Platte.

Da die Fällung in der Nähe des Leiters, wenn nur *ein* solcher angewendet wird, manchmal stärker ist, als an andern Stellen, so ist die wachsende Platte von Zeit zu Zeit so zu legen, dass nicht immer dieselbe Stelle dem Leiter zunächst kommt.

Wenn der Kupfervitriol nicht klar ist und fremdartige Körper darin herumschwimmen, so legen sich diese auf das wachsende Kupfer und wachsen dann hinein. Man kann diesem Uebelstande zum Theil begegnen, indem man täglich das Kupfer mit einem Borstpinsel überfährt und adhärirende solche Körper bei Seite schiebt, am besten aber ist es, klaren Vitriol anzuwenden, welchen man nicht durch Filtriren, sondern dadurch erhält, dass man die Lösungen einige Tage ruhig stehen lässt und dann den klaren Theil mit einem Heber abnimmt. Ein solcher Heber ist bei allem Einfüllen und Umfüllen nothwendig, und besteht ganz einfach in einer im Bogen gekrümmten Röhre, deren einer Schenkel gegen 14 Zoll, der andere etwa 2 Fuss misst.

Um galvanische Platten zum Zwecke des Druckes dicker zu machen, habe ich auch einige Versuche mit Auflöthen von Kupferblechen angestellt. Dieses Auflöthen kann nicht geschehen, so lange das galvanische Blech mit der Originalplatte noch vereinigt ist. Es zeigte sich, dass dann die Platten, die sich sonst sehr gut getrennt hätten, nicht mehr so leicht zu trennen waren und mancherlei Fehler hatten. Es muss also das galvanische Blech abgenommen werden. Für kleinere Platten habe ich nun solche Bleche auf eine ebene lithographische Platte mit der Bildseite in feinen Gyps ein-

gelassen und eingepresst. Dann legte ich 4 oder 5 Blätter Staniol auf die mit salzsauerm Zinkoxyd befeuchtete Rückseite des Bleches und ein ebenes Kupferblech von geeigneter Dicke auf den Staniol, und bewerkstelligte das Zusammenlöthen durch eine aufgelegte rothglühende Stahlplatte. Nach dem Erkalten nahm ich die Platte ab und obwohl die Bildseite schwach bunt angelaufen war, so zeigte sie sich doch vollkommen brauchbar. Für grosse Platten habe ich es bis jetzt nicht versuchen können, da mir hinlänglich grosse Stahlplatten zum Anschmelzen fehlten. Man kann vielleicht statt solcher einen Kasten von hinlänglich starkem Eisenblech auf das Kupfer stellen und zum Erwärmen dann eine hinlängliche Menge geschmolzenes Blei schnell eingiessen.

Ich muss diese Manipulationen Andern überlassen, es wäre aber ein grosser Gewinn an Zeit und Geld, wenn man auf diese Weise galvanische Bleche von einigen Tagen zu Druckplatten machen kann.

VII.

Zur Anfertigung der galvanographischen Bilder werden matt auftrocknende enkaustische Farben gebraucht und die lithographische Kreide. Um letztere anwenden zu können, muss die Platte mit einem Korn versehen sein, welches man mit Anwendung der Roulette erhält oder mit Aetzen eines Aquatinta-Korns etc. (S. m. Galvanographie 2. Aufl.) Wenn man ein Tuschbild malt, so sind die stärkern Schattenparthien zuletzt, wenn das übrige Bild schon trocken ist, zu übermalen und die noch frische Farbe ist mit Graphitpulver, welches man darauf schüttet und wieder abklopft, rauh zu machen. In solche rauh gemachte Stellen kann man mit einem spitzen Holzstifte, wenn die Farbe etwas angezogen, noch radiren

und mannigfaltig modelliren. Mit manchem Vortheil ist auch aufgestaubtes Pulver von Colophonium und andern leicht schmelzbaren Harzen zu benützen, indem man die Platte vorbereitend damit körnt oder auch nach dem Malen die Oberfläche der Farben rauh macht. Das Anschmelzen geschieht durch die Flamme einer Kerze oder von brennendem Papier. Ein stärkeres Erhitzen gibt ein breitgeflossenes Korn. Das Aufstauben kann sehr gut durch ein mit Flor überspanntes Rohr, in welches das Harzpulver geschüttet wird, und durch Klopfen an dieses Rohr geschehen.

Es ist sehr wesentlich, dass die Farbe vor dem Einlegen der Platte vollkommen trocken sei und es kann das Trocknen durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Um die Luftblasen zu verhindern, kann man ohne Nachtheil das oben angeführte Gemisch von Wasser und Weingeist über das Bild giessen und dann die Platte einlegen. Für die mit lithographischer Kreide anzufertigenden Bilder werden die Conturen und alle leichtern Schattirungen auf das roulettirte Relief aufgetragen, die stärkern Schatten werden meistens nachträglich durch Aetzen eines Aquatinta- oder Roulettkorns hervorgebracht. Man kann sie auch durch Auftragen enkaustischer Farbe oder lithographischer Kreide in dicker Lage hervorbringen, wenn man dann solche Lagen mit einer geeigneten Roulette furcht etc.

Um beim Aetzen durch keine Gasentwicklung belästigt zu werden, habe ich einige Versuche mit Aetzflüssigkeiten angestellt und gefunden, dass das *Eisenchlorid* allen Anforderungen entspricht, die hiebei gemacht werden können. Die Bereitung ist einfach und wohlfeil und das Präparat ist fortwährend brauchbar zu erhalten. Man löst dünnes Eisenblech, welches mit der Scheere in Streifen geschnitten wird, in mässig starker Salzsäure bei gewöhnlicher Tem-

peratur auf. Zu der erhaltenen dunkel grünlichbraunen Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von chlorsauerm Kali in kochendem Wasser, so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit, wenn man etwas davon in einem Probeglas mit wenig Wasser verdünnt, der von Bier gleich geworden ist und mit Aetzammoniak einen braunrothen Niederschlag gibt. Hat man beim Auflösen des Eisens nicht einen kleinen Ueberschuss an Salzsäure genommen, so wird die Flüssigkeit beim Zusatze des chlorsauern Kali's eine braunrothe breiartige Masse. Man setzt dann concentrirte Salzsäure zu und erwärmt nöthigenfalls, bis Alles klar aufgelöst ist. Es ist gut, diese ganze Operation unter einem ziehenden Kamin vorzunehmen, weil sich besonders durch zu viel Zusatz von chlorsauerm Kali schädliche Gase entwickeln können. Wenn aber die Operation beendigt und die Flüssigkeit bis zur gehörigen Durchsichtigkeit mit Wasser oder verdünnter Salzsäure versetzt worden ist, so ist sie ohne merklichen Geruch und es entwickelt sich kein Gas beim Aetzen.

Diese Flüssigkeit kann nach längerem Gebrauche durch den erwähnten Zusatz von chlorsauerm Kali immer wieder vollkommen brauchbar gemacht werden. Das Eisenchlorid gibt beim Aetzen an das Kupfer Chlor ab und in Verbindung mit diesem geht das Kupfer in die Auflösung. Enthält diese, nach öfterem Gebrauche mit chlorsauerm Kali wieder ätzend gemacht, Kupferchlorid, so verhält sich dieses dem Eisenchlorid ähnlich und löst ebenfalls, sein Chlor theilend, Kupfer auf, wie aus der Fuchs'schen Kupferprobe bekannt ist. Der dabei anzuwendende Firniss ist ein gewöhnlicher guter Aetzgrund. Das Eisenchlorid kann auch dienen, um kupfernen Gegenständen eine schön matte Oberfläche zu geben etc.

Es wäre sehr zu wünschen, dass die Anfertigung solcher galvanographischer Platten, d. h. die Kupferbildung von den galvano-

plastischen Anstalten übernommen würde, damit die Künstler nicht selbst die Apparate etc. anschaffen müssten und sich um das Technische, nur insoweit es die Kunst erfordert, zu bekümmern hätten. Ich zweifle nicht, dass dieses mit der Zeit geschehen werde und dass man ebenso roulettirte Reliefs oder auch vom Aquatinta-Aetzkorn etc. zum Zeichnen und Tuschen wird kaufen können, wie man anderes Material dieser Art kaufen kann, und wenn es dahin gekommen sein wird, dann wird die Galvanographie eine Verbreitung und Anwendung gewinnen, wie es gegenwärtig mit der Lithographie der Fall ist

---



